

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A)

昭64-5973

⑯ Int.Cl.  
C 04 B 35/49  
H 01 L 41/18

識別記号  
101

庁内整理番号  
T-7412-4G  
7131-5F

⑯ 公開 昭和64年(1989)1月10日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全14頁)

⑯ 発明の名称 圧電磁器組成物

⑯ 特願 昭62-158816

⑯ 出願 昭62(1987)6月27日

⑯ 発明者 酒井 秀樹 東京都杉並区久我山1丁目7番41号 岩崎通信機株式会社  
内

⑯ 発明者 入田 丈司 東京都杉並区久我山1丁目7番41号 岩崎通信機株式会社  
内

⑯ 出願人 岩崎通信機株式会社 東京都杉並区久我山1丁目7番41号

⑯ 代理人 弁理士 青木 朗 外5名

明細書

1. 発明の名称

圧電磁器組成物

2. 特許請求の範囲

1. 一般式:

$Pb(Ni_{1-x}Nb_x)_xTiZrO_3$

で表わされるる主成分と、該主成分に対して 0.1~  
0.3wt%の  $La_2O_3$  又は  $Sb_2O_3$  若しくは  $CeO_2$  である副  
成分とからなることを特徴とする圧電磁器組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、圧電セラミックス、より詳しくは音  
響変換素子に使用される圧電磁器組成物に関する。

本発明はまた、 $Pb(Ni_{1-x}Nb_x)_xTiZrO_3$  の三成分  
系圧電磁器組成物に関する。

〔従来の技術〕

従来、音響変換素子に使用される圧電磁器組成  
物としては、チタン酸鉛  $PbTiO_3$  とジルコン酸鉛  
 $PbZrO_3$  を主成分とする二成分系圧電磁器組成物

がPZT系磁器として広く知られている。

圧電送受話器、圧電スピーカー等の音響変換素  
子においては出力音圧の高いことが望まれる。こ  
のため、径方向電気機械結合係数 ( $K_r$ ) 及び比誘  
電率 ( $\epsilon_{33}/\epsilon_0$ ) の大きな圧電磁器組成物を用い  
ることが重要である。

しかしながら、二成分系圧電磁器組成物におい  
ては組成比の微小なずれによって圧電特性が大き  
く変動してしまうという性質がある。特に焼成温  
度が1000°C以上になると  $PbO$  の飛散のため組成の  
ずれが生じやすくなり、圧電特性が大きく変動し  
てしまうという欠点がある。

このため二成分系圧電磁器組成物において、ア  
ルカリ土類金属による置換や種々の不純物添加が  
行われてきたが、音響変換素に適した圧電特性を  
安定して満足する圧電磁器組成物を得ることは非  
常に困難であった。

二成分系圧電材料(磁器組成物)よりも電気機械  
結合係数、比誘電率、温度特性などの組成による  
選択の余地が大きくできる三成分系圧電材料が数

## 特開昭64-5973(2)

多く提案されている（例えば、高橋、本多、山下：圧電セラミックス材料、最新ファインセラミックス技術、(1983)、p.41〔工業調査会〕参照）。そこで、 $Pb(Ni_{1-x}Nb_x)_xTi_2ZrO_5$ の三成分系圧電磁器組成物が特公昭47-47959号公報にて提案されており、この場合には誘電率が著しく高く、かつ誘電率の温度変化及び誘電体損失が比較的小さくてコンデンサ材料に適したものである。また、さらに、特公昭47-41160号公報にて $Pb(Ni_{1-x}Nb_x)_xTi_2ZrO_5$ の限定された範囲内において副成分として $Ta_2O_5$ （酸化タンタル）を0.1～1.0wt%含む三成分系圧電磁器組成物であって電気音響変換素子とし使用できるものが提案されている。この場合には、その特性を径方向電気機械結合係数 $K_P \geq 0.335$ および誘電率 $\epsilon \geq 380$ と規定してピックアップ、マイクロホンには使用できるものの、送受話器、スピーカー等には使用できないものも多い。

### 〔本発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、径方向電気機械結合係数 $K_r$ および

比誘電率 $\epsilon_{\text{pp}}/\epsilon_0$ が大きくて感度の良い音響変換素子（例えば、圧電送受話器、圧電ブザー）に適した $Pb(Ni_{1-x}Nb_x)_xTi_2ZrO_5$ 系圧電磁器組成物を提供することを目的としている。

本発明は、音響変換素子としての使用に適した $K_r$ が0.55以上でかつ $\epsilon_{\text{pp}}/\epsilon_0$ が2000以上である特性を有する圧電磁器組成物を提供することをも目的としている。

### 〔問題点を解決するための手段〕

上述の目的が、一般式： $Pb(Ni_{1-x}Nb_x)_xTi_2ZrO_5$ で表わされる主成分と、該主成分に対して0.1～0.3wt%の $La_2O_3$ 又は $Sb_2O_3$ 若しくは $CeO_2$ である副成分とからなることを特徴とする圧電磁器組成物によって達成される。

これら副成分の添加量は、0.1wt%以下では径方向電気機械結合係数 $K_r$ および比誘電率 $\epsilon_{\text{pp}}/\epsilon_0$ の向上が効果がなく、一方、0.3wt%以上では副成分添加で向上した特性 $K_r$ および $\epsilon_{\text{pp}}/\epsilon_0$ が無添加レベルまでも低下してしまう。

特に、 $La_2O_3$ （酸化ランタン）を副成分としている場合には、主成分 $Pb(Ni_{1-x}Nb_x)_xTi_2ZrO_5$ において、モル比 $x$ 、 $y$ および $z$ が、添付第1図に示すように、 $Pb(Ni_{1-x}Nb_x)_xO_3$ 、 $-PbTiO_3$ 、 $-PbZrO_3$ の三元図で点A ( $x = 0.500$ ,  $y = 0.350$ ,  $z = 0.150$ )、点B ( $x = 0.530$ ,  $y = 0.320$ ,  $z = 0.150$ )、点C ( $x = 0.400$ ,  $y = 0.340$ ,  $z = 0.280$ )、点D ( $x = 0.250$ ,  $y = 0.400$ ,  $z = 0.350$ )、および点E ( $x = 0.220$ ,  $y = 0.445$ ,  $z = 0.335$ )で囲まれる五角形範囲内にあるのが望ましい（ただし、 $x + y + z = 1$ ）。

$Sb_2O_3$ （酸化アンチモン）を副成分としている場合には、主成分 $Pb(Ni_{1-x}Nb_x)_xTi_2ZrO_5$ において、モル比 $x$ 、 $y$ および $z$ が、添付第3図に示すように、 $Pb(Ni_{1-x}Nb_x)_xO_3$ 、 $-PbTiO_3$ 、 $-PbZrO_3$ の三元図で点A ( $x = 0.500$ ,  $y = 0.350$ ,  $z = 0.150$ )、点B ( $x = 0.530$ ,  $y = 0.320$ ,  $z = 0.150$ )、点C ( $x = 0.400$ ,  $y = 0.340$ ,  $z = 0.280$ )、点D ( $x = 0.250$ ,  $y = 0.400$ ,  $z = 0.350$ ) および点E ( $x = 0.220$ ,  $y = 0.445$ ,  $z = 0.335$ )で囲まれる五角形

範囲内にあるのが望ましい（ただし、 $x + y + z = 1$ ）。

そして、 $CeO_2$ （酸化セリウム）を副成分としている場合には、主成分 $Pb(Ni_{1-x}Nb_x)_xTi_2ZrO_5$ において、モル比 $x$ 、 $y$ および $z$ が、添付第5図に示すように、 $Pb(Ni_{1-x}Nb_x)_xO_3$ 、 $-PbTiO_3$ 、 $-PbZrO_3$ の三元図で点A ( $x = 0.500$ ,  $y = 0.350$ ,  $z = 0.150$ )、点B ( $x = 0.550$ ,  $y = 0.300$ ,  $z = 0.150$ )、点C ( $x = 0.230$ ,  $y = 0.390$ ,  $z = 0.380$ ) および点D ( $x = 0.200$ ,  $y = 0.45$ ,  $z = 0.35$ )で囲まれる四角形範囲内にあるのが望ましい（ただし、 $x + y + z = 1$ ）。

### 〔実施例〕

以下、添付図面を参照して比較例を含む実施例によって本発明をより詳しく説明する。

#### 例1

##### 〔 $La_2O_3$ を副成分とする場合〕

圧電磁器の試料を次のようにして製作した。まず、出発原料として高純度の酸化鉛 $PbO$ 、酸化ニ

特開昭64-5973(3)

ケル NiO、五酸化ニオブ Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、酸化チタン TiO<sub>2</sub>および酸化ジルコニア ZrO<sub>2</sub>を所定の配合比(第1表および第2表の主成分組成割合)に評量し、ボールミルにて8~15時間湿式混合し、均一なスラリーとした。このスラリーを乾燥させた後に、800~900°Cにて1~3時間仮焼した。仮焼物をボールミルにて粉碎し同時に所定量(第1表および第2表中の主成分に対する重量%)高純度の酸化ランタン La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を加えて2~10時間湿式混合した。この混合粉にバインダーとして樹脂(例えば、ポリビニルアルコール・PVA)を1wt%添加混練し、約1~3ton/cm<sup>2</sup>の圧力で直径14mm、厚さ1mmの円板に加圧成形した。そして、成形した円板を1180~1300°Cにて1~5時間焼成した。この焼成品に銀ペーストを所定パターンで焼付けして電極を形成し、80~150°Cのオイル中で10~20分間、2~5kV/mmの直流電圧を印加して分極処理を行なった。このようにして La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有した(又は含有しない)Pb(Ni<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>TiZrO<sub>3</sub>圧電磁器組成物(試料No.1~5, 6~41)が作られた。

得られた圧電磁器組成物の径方向電気機械結合係数 Kr、比誘電率  $\epsilon_{\text{r}}/\epsilon_0$  および誘電損失  $\tan \delta$  を測定して、その結果を第1表および第2表に示す。

第1表

試料 No.	主成分 (mol)			La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	Kr	$\epsilon_{\text{r}}/\epsilon_0$	$\tan \delta$
	Pb(Ni <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> )O <sub>3</sub>	PbTiO <sub>3</sub>	PbZrO <sub>3</sub>				
1※	0.360	0.385	0.255	0	0.608	4330	1.50
2	"	"	"	0.1	0.615	4420	1.44
3	"	"	"	0.2	0.604	4560	1.66
4	"	"	"	0.3	0.587	4410	1.80
5※	"	"	"	0.4	0.530	4300	2.02

(※日本発明範囲外の比較例である。)

第1表では主成分を一定として、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量を変えた場合であり、0.1~0.3wt%の添加量において少なくとも Kr,  $\epsilon_{\text{r}}/\epsilon_0$  の一方は向上し、0.4wt%の添加では Kr,  $\epsilon_{\text{r}}/\epsilon_0$  の両方とも低

下する。0.2wt%の添加で  $\epsilon_{\text{r}}/\epsilon_0$  が最も高くなる。

下記第2表では主成分の組成割合を変えて、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量を0.2wt%と一定にした場合であり、試料の組成を第1図の三元図中に示す。そして、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>無添加の比較試料の結果も第2表中に示す。第2表から主成分がどのような場合であっても、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加によって  $\epsilon_{\text{r}}/\epsilon_0$  の全てについて大きくなっている。そして、第1図中の五角形A, B, C, DおよびEで囲まれた領域においては、Krが0.55以上ありかつ  $\epsilon_{\text{r}}/\epsilon_0$  が2000以上あって、音響変換素子として用いる好ましい範囲である。

第2表

試料 No.	主成分 (mol)			La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	K <sub>r</sub>	$\epsilon_{\infty}^{\prime \prime} / \epsilon_0$	tan δ (%)
	Pb(Ni <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> )O <sub>3</sub>	PbTiO <sub>3</sub>	PbZrO <sub>3</sub>				
6※	0.55	0.35	0.10	0	0.38	5280	2.03
7※	"	"	"	0.2	0.37	5510	2.20
8※	"	0.30	0.15	0	0.53	5370	2.22
9※	"	"	"	0.2	0.51	5550	2.25
10※	0.53	0.32	"	0	0.56	4900	2.00
11	"	"	"	0.2	0.55	5080	2.22
12※	0.50	0.365	0.135	0	0.53	4120	1.98
13※	"	"	"	0.2	0.52	4310	2.30
14※	"	0.35	0.15	0	0.58	6460	2.22
(A)	15	"	"	0.2	0.58	6690	2.20
16※	0.45	"	0.20	0	0.62	6180	2.44
17	"	"	"	0.2	0.60	6340	2.40
18※	0.40	0.40	"	0	0.51	3090	1.15
19※	"	"	"	0.2	0.49	3270	1.80
20※	"	0.365	0.235	0	0.63	4010	2.05

試料 No.	主成分 (mol)			La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	K <sub>r</sub>	$\epsilon_{\infty}^{\prime \prime} / \epsilon_0$	tan δ (%)
	Pb(Ni <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> )O <sub>3</sub>	PbTiO <sub>3</sub>	PbZrO <sub>3</sub>				
(C)	21	"	"	0.2	0.80	4280	2.20
22※	"	0.34	0.26	0	0.55	2890	2.50
23	"	"	"	0.2	0.55	3020	2.52
24※	"	0.33	0.27	0	0.52	1640	2.80
25※	"	"	"	0.2	0.50	1980	2.98
26※	0.35	0.40	0.25	0	0.58	3130	1.06
27	"	"	"	0.2	0.55	3380	1.10
28※	0.30	"	0.30	0	0.66	3100	1.46
29	"	"	"	0.2	0.64	3370	1.84
30※	"	0.35	0.35	0	0.49	2210	1.52
31※	"	"	"	0.2	0.47	2500	1.70
32※	0.25	0.425	0.325	0	0.60	2780	1.22
33	"	"	"	0.2	0.58	2990	1.40
34※	"	0.40	0.35	0	0.57	2030	1.10
(D)	35	"	"	0.2	0.55	2310	1.25
36※	0.23	0.39	0.38	0	0.53	1860	1.44
37※	"	"	"	0.2	0.51	2130	1.50

試料 No.	主成分 (mol)			$L_{a,0}$ (wt%)	K <sub>r</sub>	$\epsilon_s / \epsilon_0$	$\tan \delta$ (%)
	Pb(Ni <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> )O <sub>3</sub>	PbTiO <sub>3</sub>	PbZrO <sub>3</sub>				
38※	0.22	0.445	0.335	0	0.56	2270	1.30
39	n	n	n	0.2	0.55	2510	1.44
40※	0.20	0.45	0.35	0	0.54	1890	1.22
41※	n	n	n	0.2	0.53	2170	1.30

(※印は本発明範囲外の比較例である)

さらに、音響変換素子の出力音圧を比較するには、共振周波数より十分低い慣性領域における出力音圧を測定することも重要である。すなわち、共振周波数より十分低い慣性領域における出力音圧が高ければ、音響変換素子として用いた場合に、出力音圧が高くなると判断できる。

そこで、従来の圧電磁器組成物(PZT系)を用いた振動板と、本発明による圧電磁器組成物を用いた振動板の出力音圧を測定した結果を第3表(従来品を0(ゼロ)としたときの出力高圧変化)および第2図に示す。本発明によるセラミック振動板の出力音圧の方が、1.3~2.0dB(at 300Hz)高くなり、第2図に示すように従来品よりも優れてい る。

第3表

ロット 周波数	(dB)										
	ア	イ	ウ	エ	オ	カ	キ	ク	ケ	コ	
100Hz	1.7	2.2	2.0	2.1	1.8	1.9	2.3	2.0	2.3	2.0	2.0
300	1.4	1.8	1.8	1.9	1.3	1.6	2.1	1.7	2.0	1.7	1.7
1K	3.8	4.2	4.0	3.9	3.4	3.4	4.2	4.0	4.2	3.5	3.9
3K	1.6	3.1	2.0	2.7	2.2	1.9	3.3	2.9	2.4	2.0	2.4
10K	0.5	0.9	1.0	2.1	1.7	0.6	0.8	1.7	0.8	0.5	1.0

図2

〔S<sub>b,0</sub>を副成分とする場合〕

圧電磁器の試料を次のようにして製作した。まず、出発原料として高純度の酸化鉛 PbO、酸化ニッケル NiO、五酸化ニオブ Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、酸化チタン TiO<sub>2</sub>および酸化ジルコニア ZrO<sub>2</sub>を所定の配合比(第4表および第5表の主成分組成割合)に評量し、ポールミルにて8~15時間湿式混合し、均一なスラリーとした。このスラリーを乾燥させた後に、800~900°Cにて1~3時間仮焼した。仮焼物をボ

ールミルにて粉碎し同時に所定量（第4表および第5表中の主成分に対する重量%）の高純度五酸化ニアンチモン $Sb_2O_5$ を加えて2～10時間湿式混合した。この混合粉にバインダーとして樹脂（例えば、ポリビニルアルコール・PVA）を1wt%添加混練し、約1～3ton/cm<sup>2</sup>の圧力で直徑14mm、厚さ1mmの円板に加圧成形した。そして、成形した円板を1180～1300°Cにて1～5時間焼成した。この焼成品に銀ベーストを所定パターンで焼付けして電極を形成し、80～150°Cのオイル中で10～20分間、2～5kV/mmの直流電圧を印加して分極処理を行なった。このようにして $Sb_2O_5$ を含有した（又は含有しない） $Pb(Ni_{1-x}Nb_{x/2})_2TiZrO_5$ 圧電磁器組成物（試料No.42～46, 47～82）が作られた。

得られた圧電磁器組成物の径方向電気機械結合係数 $K_r$ 、比誘電率 $\epsilon_{\perp}/\epsilon_0$ および誘電損失 $\tan\delta$ を測定して、その結果を第4表および第5表に示す。

第4表

試料 No.	主成分 (mol)			$Sb_2O_5$ (wt%)	$K_r$	$\epsilon_{\perp}/\epsilon_0$	$\tan\delta$ (%)
	$Pb(Ni_{1-x}Nb_{x/2})_2O_5$	$PbTiO_3$	$PbZrO_3$				
42※	0.360	0.385	0.255	0	0.608	4330	1.50
43	〃	〃	〃	0.1	0.611	4450	1.54
44	〃	〃	〃	0.2	0.610	4570	1.68
45	〃	〃	〃	0.3	0.601	4540	1.75
46※	〃	〃	〃	0.4	0.592	4280	2.30

（※印は本発明範囲外の比較例である）

第4表では主成分を一定として Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量を変えた場合であり、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量0.1～0.3wt%の範囲で比誘電率  $\epsilon_{\infty} / \epsilon_0$  が向上している。ただ、電気機械結合係数 K<sub>r</sub> は微量添加では向上するが添加量が多くなるほど逆に低くなる。

下記第5表では主成分の組成割合を変えて、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量を0.6wt%と一定にした場合であり、試料の組成を第3図の三元図中に示す。そして、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>無添加の比較試料の結果も第5表に示す。第3図中の五角形A, B, C, DおよびEで囲まれた領域においては、K<sub>r</sub> が0.55以上でありかつ  $\epsilon_{\infty} / \epsilon_0$  が2000以上であって、音響変換効率として用いる好ましい範囲である。

第5表

試料 No.	主 成 分 (mol)			Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	K <sub>r</sub>	$\epsilon_{\infty} / \epsilon_0$	tan δ (%)	
	Pb(Ni <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> )O <sub>3</sub>	PbTiO <sub>3</sub>	PbZrO <sub>3</sub>					
47※	0.55	0.35	0.10	0	0.38	5260	2.03	
48※	"	"	"	0.2	0.38	5500	2.25	
49※	"	0.30	0.15	0	0.53	5370	2.22	
50※	"	"	"	0.2	0.53	5610	2.50	
51※	0.53	0.32	"	0	0.58	4900	2.00	
(B)	52	"	"	0.2	0.55	5170	2.30	
	53※	0.50	0.365	0.135	0	0.53	4120	1.98
	54※	"	"	0.2	0.52	4300	2.20	
	55※	"	0.35	0.15	0	0.58	6480	2.22
	56	"	"	0.2	0.57	6620	2.40	
	57※	0.45	"	0.20	0	0.62	6180	2.44
	58	"	"	0.2	0.61	6340	2.64	
	59※	0.40	0.40	"	0	0.51	3090	1.15
	60※	"	"	0.2	0.51	3370	1.30	
	61※	"	0.365	0.235	0	0.63	4010	2.05

試料 No.	主成分 (mol)			Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	K <sub>r</sub>	$\epsilon_{\infty} / \epsilon_0$	tan δ (%)
	Pb(Ni <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> )O <sub>3</sub>	PbTiO <sub>3</sub>	PbZrO <sub>3</sub>				
62	"	"	"	0.2	0.63	4260	2.42
63※	"	0.34	0.26	0	0.55	2890	2.50
64	"	"	"	0.2	0.55	3050	2.74
65※	"	0.38	0.27	0	0.52	1640	2.80
66※	"	"	"	0.2	0.51	1930	2.98
67※	0.35	0.40	0.25	0	0.58	3130	1.08
68	"	"	"	0.2	0.65	3370	1.20
69※	0.30	"	0.30	0	0.68	3100	1.48
70	"	"	"	0.2	0.66	3340	1.55
71※	"	0.35	0.35	0	0.49	2210	1.52
72※	"	"	"	0.2	0.50	2480	1.70
73※	0.25	0.425	0.325	0	0.60	2760	1.22
74	"	"	"	0.2	0.60	3000	1.30
75※	"	0.40	0.35	0	0.57	2030	1.10
76	"	"	"	0.2	0.56	2290	1.15
77※	0.23	0.39	0.38	0	0.53	1880	1.44
78※	"	"	"	0.2	0.53	2110	1.60

試料 No.	主成分 (mol)			Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	K <sub>r</sub>	$\epsilon_{\infty} / \epsilon_0$	tan δ (%)
	Pb(Ni <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> )O <sub>3</sub>	PbTiO <sub>3</sub>	PbZrO <sub>3</sub>				
79※	0.22	0.445	0.335	0	0.58	2270	1.30
80	"	"	"	0.2	0.55	2540	1.52
81※	0.20	0.45	0.35	0	0.54	1890	1.22
82※	"	"	"	0.2	0.54	2190	1.45

(※印は本発明範囲外の比較例である)

## 特開昭64-5973(9)

第6表

ロット 周波数	ア	イ	ウ	エ	オ	カ	キ	ク	ケ	コ	平均
100Hz	2.1	2.2	1.7	2.5	2.4	2.2	1.8	2.4	2.2	2.1	2.2
300	1.6	1.9	1.3	2.0	1.8	1.9	1.4	2.2	2.1	1.9	1.8
1K	3.7	3.9	3.2	4.1	3.9	3.5	3.2	4.2	4.0	3.9	3.8
3K	1.9	2.1	2.4	1.9	2.7	2.0	2.6	3.3	3.1	2.7	2.5
10K	0.8	1.2	0.4	0.9	1.9	0.7	2.2	1.4	0.7	1.6	1.2

## 例 3

圧電磁器の試料を次のようにして製作した。まず、出発原料として高純度の酸化鉛 PbO、酸化ニッケル NiO、五酸化ニオブ Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、酸化チタン TiO<sub>2</sub> および酸化ジルコニア ZrO<sub>2</sub> を所定の配合比（第1表および第2表の主成分組成比）に秤量し、ボールミルにて8～15時間湿式混合し、均一なスラリーとした。このスラリーを乾燥させた後に、800～900°Cにて1～3時間仮焼した。仮焼物をボールミルにて粉砕し同時に所定量（第7表および

第8表の主成分に対する重量%）の高純度酸化セリウム CeO<sub>2</sub> を加えて2～10時間湿式混合した。この混合粉にバインダーとして樹脂（例えば、ポリビニルアルコール）を1wt%添加混練し、約1～3 ton/cm<sup>2</sup>の圧力で直径14mm、厚さ1mmの円板に加圧成形した。そして、成形した円板を1180～1300°Cにて1～5時間焼成した。この焼成品に銀ペーストを所定パターンで焼付けして電極を形成し、80～150°Cのオイル中で10～20分間、2～5 KV/mmの直流電圧を印加して分極処理を行なった。このようにして Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を含有した（又は含有しない）Pb(Ni<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>TiZrO<sub>3</sub> 圧電磁器組成物（試料No.101～108, 109～144）が製作された。

第 7 表

試料 No.	主 成 分 (mol)			CeO <sub>2</sub> (wt%)	K <sub>r</sub>	$\epsilon_{\text{d}} / \epsilon_0$	tan δ (%)
	Pb(Ni <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> )O <sub>3</sub>	PbTiO <sub>3</sub>	PbZrO <sub>3</sub>				
101*	0.360	0.385	0.255	0	0.608	4330	1.50
102	"	"	"	0.1	0.617	4370	1.20
103	"	"	"	0.2	0.625	4480	1.00
104	"	"	"	0.3	0.611	4360	1.32
105*	"	"	"	0.4	0.575	4290	1.40
106*	"	"	"	0.5	0.557	4210	1.50
107*	"	"	"	0.6	0.545	4150	1.52
108*	"	"	"	0.8	0.531	3930	1.52

(※印は本発明範囲外の比較例である)

第7表では主成分を一定としてCeO<sub>2</sub>添加量を変化させた場合であり、CeO<sub>2</sub>添加によって無添加の場合よりK<sub>r</sub>および $\epsilon_{\text{d}} / \epsilon_0$ が大きくなり、0.2 wt%程度の添加量が最も好ましいことが分かる。

下記第8表では主成分の組成比を変化させ、CeO<sub>2</sub>添加量を0.2wt%と一定にした場合であり、試料の組成を第1図の三元図中に示す。また、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>無添加の比較試料の結果も第8表中に示す。第8表から主成分がどのような場合においても、CeO<sub>2</sub>添加によってK<sub>r</sub>および $\epsilon_{\text{d}} / \epsilon_0$ が大きくなることが分かる。そして、第5図中の四角形ABCDで囲まれた領域においては、K<sub>r</sub> ≥ 0.55かつ $\epsilon_{\text{d}} / \epsilon_0 \geq 2000$ であり、圧電送受話器、圧電スピーカー等の音響変換素子としても用いられる好ましい範囲であることが分かる。

第 8 表

試料 No.	主成分 (mol)			CeO <sub>2</sub> (wt%)	K <sub>r</sub>	$\epsilon_{\infty}^{\perp}/\epsilon_{\infty}$	tan δ (%)
	Pb(Ni <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> )O <sub>3</sub>	PbTiO <sub>3</sub>	PbZrO <sub>3</sub>				
109※	0.60	0.30	0.10	0	0.34	6930	2.30
110※	"	"	"	0.2	0.37	7120	2.44
111※	0.55	0.35	0.10	0	0.38	5260	2.03
112※	"	"	"	0.2	0.40	5390	2.50
113※	"	0.30	0.15	0	0.53	5370	2.20
114	"	"	"	0.2	0.55	5440	2.20
115※	0.50	0.365	0.135	0	0.53	4120	1.98
116※	"	"	"	0.2	0.54	4290	2.00
117※	"	0.35	0.15	0	0.58	6460	2.22
(A) 118	"	"	"	0.2	0.59	6830	2.34
119※	"	0.30	0.20	0	0.50	5100	2.00
120※	"	"	"	0.2	0.52	5270	2.20
121※	0.45	0.35	"	0	0.62	6180	2.44
122	"	"	"	0.2	0.64	6280	2.40
123※	0.40	0.40	"	0	0.51	3090	1.15

試料 No.	主成分 (mol)			CeO <sub>2</sub> (wt%)	K <sub>r</sub>	$\epsilon_{\infty}^{\perp}/\epsilon_{\infty}$	tan δ (%)
	Pb(Ni <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> )O <sub>3</sub>	PbTiO <sub>3</sub>	PbZrO <sub>3</sub>				
124※	"	"	"	0.2	0.53	3220	1.70
125※	"	0.385	0.235	0	0.63	4010	2.05
126	"	"	"	0.2	0.65	4280	2.35
127※	"	0.33	0.27	0	0.52	1840	2.80
128※	"	"	"	0.2	0.53	1810	2.50
129※	0.35	0.40	0.25	0	0.56	3130	1.06
130	"	"	"	0.2	0.57	3260	1.30
131※	0.30	"	0.30	0	0.66	3100	1.46
132	"	"	"	0.2	0.67	3270	1.50
133※	"	0.35	0.35	0	0.49	2210	1.52
134※	"	"	"	0.2	0.52	2400	1.70
135※	0.25	0.40	"	0	0.57	2030	1.10
136	"	"	"	0.2	0.60	2250	1.45
137※	0.23	0.39	0.38	0	0.53	1860	1.44
138	"	"	"	0.2	0.55	2020	1.40
139※	0.20	0.50	0.30	0	0.41	1020	1.88
140※	"	"	"	0.2	0.43	1140	2.00

試料 No.	主成分 (mol)			CeO <sub>2</sub> (wt%)	K <sub>r</sub>	$\epsilon_{\infty}^{\perp}/\epsilon_0$	tan δ (%)
	Pb(Ni <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> )O <sub>3</sub>	PbTiO <sub>3</sub>	PbZrO <sub>3</sub>				
141※	"	0.45	0.35	0	0.54	1890	1.22
(D) 142	"	"	"	0.2	0.56	2070	1.54
143※	"	0.40	0.40	0	0.50	1520	1.79
144※	"	"	"	0.2	0.53	1790	1.98

(※印は本発明範囲外の比較例である)

さらに、音響変換素子の出力音圧を比較するには、共振周波数より十分低い慣性(ステイクネス)領域における出力音圧を測定することも重要である。すなわち、共振周波数より十分低い慣性領域における出力音圧が高ければ、音響変換素子として用いた場合に出力音圧が高くなると判断できる。

そこで、従来の圧電磁器組成物(P.Z.T系)を用いた振動板と、本発明による圧電磁器組成物を用いた振動板の出力音圧を測定した結果を第9表(従来品をゼロとした時の出力音圧変化)および第6図に示す。本発明によるセラミック振動板の出力音圧の方が、2.7~3.5dB(at 300Hz)高くなり、第6図に示すように従来品より優れている。

第9表

ロット 周波数	ア	イ	ウ	エ	オ	カ	キ	ク	ケ	コ	平均
100Hz	3.5	3.5	3.1	3.7	3.3	3.1	3.3	3.4	3.6	3.4	3.4
300	3.1	3.2	2.8	3.5	3.1	2.7	3.2	3.1	3.3	2.9	3.1
1K	5.4	5.6	4.1	6.4	5.2	4.3	5.0	5.3	6.1	5.0	5.2
3K	4.1	4.0	3.4	4.4	3.7	3.8	4.1	4.2	4.4	3.8	4.0
10K	2.2	5.0	2.1	3.9	2.9	1.1	3.2	2.1	1.7	1.4	2.6

## 〔発明の効果〕

以上説明したように、Pb(Ni<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>)Ti<sub>2</sub>Zr<sub>0.3</sub>で表わされる主成分のうち、添付図面の三元図で示した五角形又は四角形で囲まれた組成範囲において、仮焼後にLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はCeO<sub>2</sub>を0.1~0.3wt%添加することにより、無添加の磁器よりも高い特性を安定して得ることができ、音響変換素子に適した圧電磁器組成物を供給することができる。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、第1表および第2表中の主成分組成

を示す  $Pb(Ni_{1-x}Nb_x)O_3$  -  $PbTiO_3$  -  $PbZrO_3$  三元図であり。

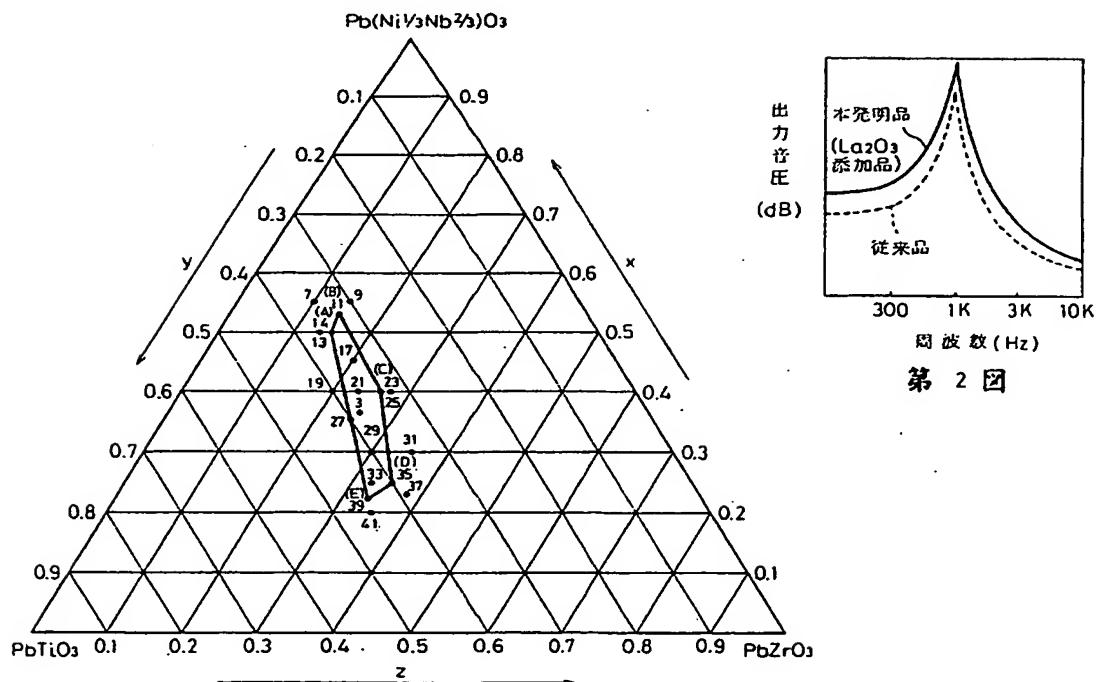
第2図は、出力音圧と周波数との関係を  $La_2O_3$  添加の本発明に係る圧電磁器組成物および従来の圧電磁器組成物について説明するグラフであり、

第3図は第4表および第5表中の主成分組成を示す  $Pb(Ni_{1-x}Nb_x)O_3$  -  $PbTiO_3$  -  $PbZrO_3$  三元図であり、

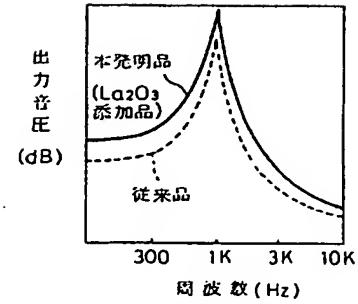
第4図は出力音圧と周波数との関係を  $Sb_2O_3$  添加の本発明に係る圧電磁器組成物および従来の圧電磁器組成物について説明するグラフであり、

第5図は第7表および第8表中の主成分組成を示す  $Pb(Ni_{1-x}Nb_x)O_3$  -  $PbTiO_3$  -  $PbZrO_3$  三元図である。

第6図は出力音圧と周波数との関係を  $CeO_2$  添加の本発明に係る圧電磁器組成物および従来の圧電磁器組成物について説明するグラフである。

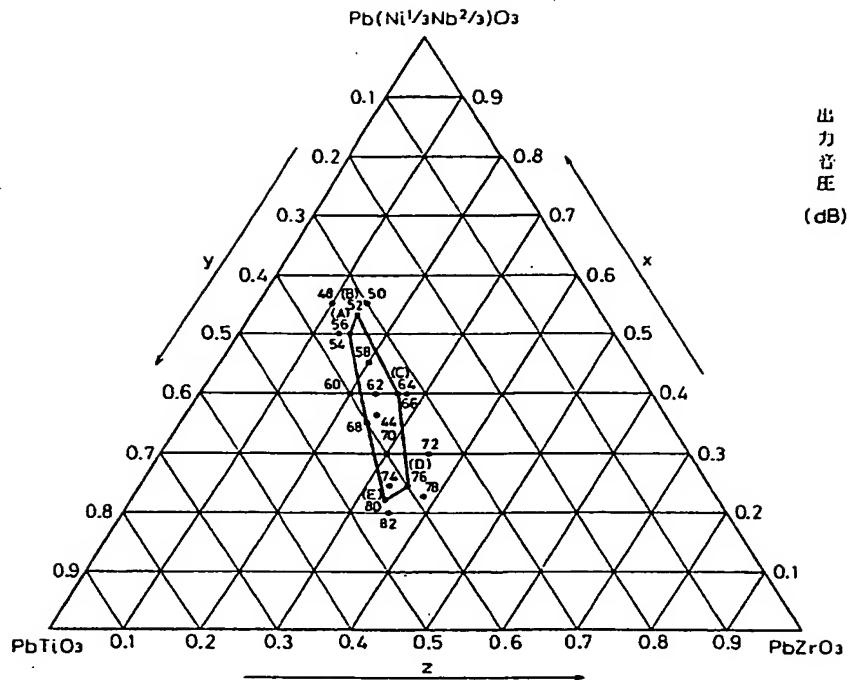


第1図

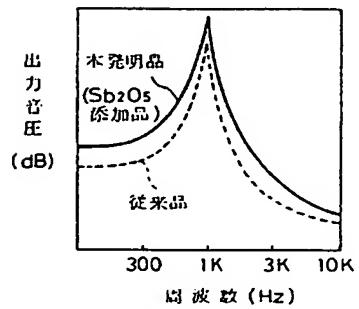


第2図

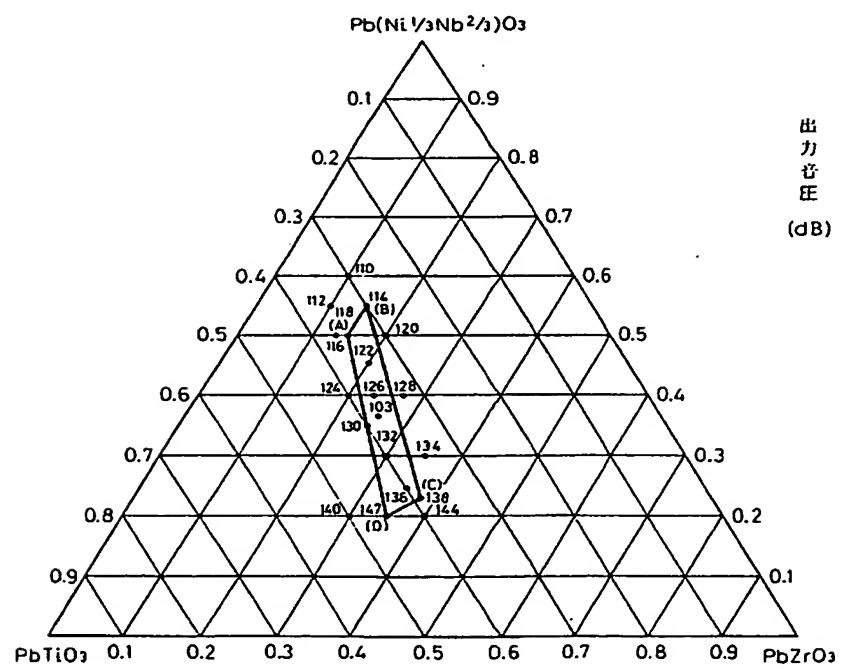
特開昭G4-5973(14)



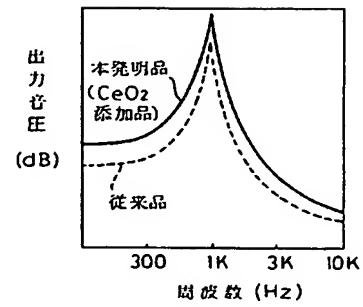
第3図



第4図



第5図



第6図

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-005973

(43)Date of publication of application : 10.01.1989

(51)Int.CI.

C04B 35/49  
H01L 41/18

(21)Application number : 62-158816

(71)Applicant : IWATSU ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 27.06.1987

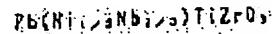
(72)Inventor : SAKAI HIDEKI  
IRITA TAKESHI

## (54) PIEZOELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To increase the coefft. of electromechanical coupling of a Pb-Ni-Nb-Ti-Zr-O type piezoelectric porcelain compsn. in the diametral direction and the dielectric constant and to make the compsn. suitable for use as a sound transducing element, etc., by incorporating a specified amt. of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> or CeO<sub>2</sub> as a subsidiary component into the compsn.

CONSTITUTION: Starting materials such as PbO, NiO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> are weighed so as to obtain a piezoelectric porcelain compsn. represented by the formula and they are mixed and calcined. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> or CeO<sub>2</sub> as a subsidiary component is added to the resulting compsn. represented by the formula as a principal component by 0.1W0.3wt.% and they are mixed, molded and calcined to obtain a desired piezoelectric porcelain compsn. Since the subsidiary component has been added, the compsn. has such characteristics as 0.55 coefft. of electromechanical coupling in the diametral direction and 2,000 dielectric constant and is suitable for use as a sound transducing element.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]